ANSWER 17 OF 33 HCA COPYRIGHT 2001 ACS 1€ Full-text AN 115:18282 HCA Organic nonlinear optical material Takeya, Yutaka: Matsuzawa, Hiroshi: Iwata, Kaoru ΙN

Teijin Ltd., Japan PA

Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 24 pp. CODEN: JKXXAF

DT Patent

Japanese LA

FAN.CNT 1

APPLICATION NO. DATE KIND DATE PATENT NO. -----_____ JP 1989-74875 19890329 JP 02254425 A2 19901015

PΙ

The title nonlinear optical material is a salt or amide obtained by reacting an $\alpha\text{-cyanocarboxylic}$ acid contg. a conjugated double AB bond(s) with an optically active amine. The material has improved 2nd harmonic generation capability and is useful in optical switches, memories, and bistable devices.

⑩日本国特許庁 (JP) ⑪特許出願公開

@ 公開特許公報(A) 平2-254425

®Int. Cl. 5 G 02 F 1/35

識別記号 504

庁内整理番号 7348 - 2H

❸公開 平成 2年(1990)10月15日

審査請求 未請求 請求項の数 11 (全24頁)

有機菲線形光学材料 の発明の名称

②特 顯 平1-74875

査

@出 願 平1(1989)3月29日

谷 11 @発 明 者

東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人株式会社東京研 究センター基礎研究室内

松 沢 博 志 @発 明 者

東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人株式会社東京研

岩 田 @発 明 者

究センター基礎研究室内 東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人株式会社東京研

究センター基礎研究室内

帝人株式会社 ⑪出 願 人

弁理士 前田 純博 ②代 理 人

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

基 明和

1. 発明の名称

有機非線形光学材料

- 2. 特許請求の範囲
- (1) 一般式(I)で表わされることを特徴とする 非镍形光学材料。

$$A \leftarrow CR^{1} = CH \rightarrow CH = C - C - B$$

$$CN O$$
... (I)

ここでR¹ は
$$-$$
 H又は $-$ CH $+$: n は 0 . 1 . 2 の整数を示し、A は Z^1 $-$ Ar $+$. C $-$ C Z^2 Z^3 $-$ Ar $+$. R^2 $-$ 又は (Z^5) , $+$ C C

を示す。

Arは炭素数6~14の芳香族基を表わし、

Z1 11H-, R3R6N-, R70-, R8 S-, NC-, R'OCO-, R'°COO-, O 2 N - , R 11 R 12 N O C - , R 13 C O (R¹⁴) N-, 又はR¹⁵-の一種を表わす。 Z2, Z3, Z4の少くとも1個は-Hを示 し、残りは各々独立にR¹⁶O-, R¹⁷R¹⁸ N-, R¹⁹S-, O₂N-, 或いは2個の R16がR20CH<でOと結ばれる基を表わす。 又、式中R2はH-又はC1~С12のアルキ ル基を示し、R⁹ ~R²⁰はH-又はC₁ ~ Cioの炭化水素基を示す.

Z⁵ は、H-, C₁ ~C₈ のアルキル基、 O 2 N - , R 21 O - , R 22 S - , N C - , 或 いはR23R24N-の一種を示す。

R²¹からR²⁴はH-又はC₁ ~C₁₀の炭化水 楽基を示す。

Xは-S-,-O-, >NR28の一種を示し、 rは0,1,2,3の整数でR28はH-又は C. ~C。の炭化水素基を示す。

!Bは一〇日・光学活性アミン、民は

(2) 一般式(I)が

$$A \leftarrow C R^{1} = C H \rightarrow C H = C - C - B$$

 $C N O$
... (I)

| 式中、R¹ はH-を示し、AはZ¹ - Ar-を | 示す。 | 但し、Arは炭素数6~14の芳香族基を表わし、

Z¹はHー、R⁵ R°Nー、R¹Oー、R°COOー、Sー、NCー、R°OCOー、R¹°COOー、CっNー、R¹¹R¹²NOCー、R¹³CO(R¹⁴)Nー、又はR¹³ーの一種を表わす。
BはーOH・光学活性アミンを示し、光学活性アミンは、2ーアミノー1ーブタノール、1ーアミノー2ープロパノール、2ーアミノー1ーでロフェニル)ー1.3ープロパンジオール、2ージメチルアミノー1ーフェニルー1ーベンジールー1ープロパノール、1ー(N・Nージメチルアミノ)ー1ーフェニループロパノール、1ー(N・Nージメチルアミノ)ー1ーフェニループロピルアミンの一種を示す。

で表わされることを特徴とする請求項1記載の 非線形光学材料。

|41 一級式(I)が

_{| |}式中、R | は日~を示し、Aは名り~お~を (示す。

但し、Arは炭素数 6~14の芳香族基を表わし、 Z: はH-、 R° R° N-、 R° O-、 R° S-、 NC-、 R° O C O-、 R¹°C O O-、 O 2 N-、 R¹¹R¹²N O C-、 R¹³C O (R¹⁴) N-、 又は R¹⁵-の一種を表わす。 Bは-OH 光学活性アミンを示し、光学活性アミンは、 1-フェニルアミン、 1-フェニルー 2-ア メチルエチルアミン、 1-フェニルー 2-ア ミノブロバン、ブルシンを示す。

で表わされることを特徴とする請求項1記載の 非線形光学材料。

(3) 一般式(I)が

$$A \leftarrow CR^{\perp} = CH \rightarrow CH = C - C - B$$

$$\begin{array}{ccc} C & & C \\ & & & C \\ \end{array}$$
... (I)

$$A \leftarrow CR^{\perp} = CH \rightarrow CH = C - C - B$$

$$CN O$$
... (I)

式中、R¹ は-Hを示し、Aは Z² Z¹ - Ar - を示す。 Z⁴

式中Arは炭素数 6~14の芳香族基を示し、 Z², Z³, Z⁴の少くとも1個は一日を示 し、残りは各々独立に、C₁~C₁₀アルキル 基、R¹⁶O-, R¹⁷R¹⁴N-, R¹⁹S-, O₂N-基を表わす。

Bは、-①日・光学活性アミンを示し、光学 活性アミンは、2-アミノ-1-ブタノール、 1-アミノ-2-アロバノール、2-アミノ -1-アロバノール、2-アミノ-1-(P -エトロフェニル)-1.3-アロバンジオー ル、2-ジメチルアミノ・1-フェニル-1 -ベンジール-1-アロバノール、1-(N. N-ジメギルアミノー1-ウェニル・アロビ ルアミンの一種を表わす。

で表わされることを特徴とする請求項:記載の 非線形光学材料。

(5) 一般式(I)が、

式中、RIは一日を示し、Aは

 Z^2

Z ? - Ar-を示す.

 Z^{4}

式中Arは炭素数 6~14の芳香族基を示し、 Z², Z³, Z⁴の少くとも1個は-Hを示 し、残りは各々独立に、C₁~C₁cアルキル 基、R¹⁴O-, R¹⁷R¹⁸N-, R¹⁹S-, O₂N-基を表わす。 Bは、-OH・光学活性アミンを示し、光学

で表わされることを特徴とする請求項1記載の 非線形光学材料。

(7) 一般式(I)が

$$A \leftarrow C R^{T} = C H \rightarrow \cdot C H = C - C - B$$

$$C N O$$
... (I)

式中、 R^{1} はHーを示し、Aは Z^{1} -Arーを示す。

但し、Arは炭素数6~14の芳香族基を表わし、 Z1 はHー, R5 R6 Nー, R7 Oー, R7 Sー, NCー, R9 OCO-, R10COO-, R10COO-, R17 CO (R14) Nー, 又はR15ーの一種を表わす。 Bは一〇H・光学活性アミンを示し、光学活性アミンは、αーアミノ酸及びそれからの誘導体を表わす。

で表わされることを特徴とする請求項:記載の 非線形光学材料。 活性アミンは、1 ックェニルエチ・アミン、1 - α - ナフチルアミン、1 - フェニル 2 - メチルエチルアミン、1 - フェニル 2 - アミノプロパン、ブルシンの一種を示す。で表わされることを特徴とする請求項:記載の非線形光学材料。

(6) 一般式(I)が

$$A \leftarrow CR^+ = CH + CH = C + C - 3$$

 $CN = 0$
... (I)

式中、R1はH-を示し、AはZ:-kr-を 示す。

但し、Arは炭素数 6~14の芳香族基を表わし、 Z¹はHー、R'R'N-、R'O-、R' S-、NC-、R'OCO-、R'°COO-O2 N-、R¹¹R¹²NOC-、R¹°CO (R¹⁴) N-、又はR¹⁵-の一種を表わす。 Bは-NR⁴Yを示す。

(8) 一般式(I)が

$$A + CR^{1} = CH + CH = C - C - B$$

$$\begin{array}{ccc} C & N & O \\ & & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & \\ & & & \\$$

f式中、R¹は一日を示し、Aは

 Z^{3}

Z ? - Ar-を示す.

 Z^{4}

| 式中Arは炭素数6~14の芳香族基を示し、 | Z² , Z³ , Z⁴ の1つは水素又はC , | ~C。のアルキル基を示し、残りはArの | 隣接位置同志を、ジオキシメチレン結合 | で結ばれる基を示す。

Bは一〇日・光学活性アミン又は一ドR Y を示す。ここで光学活性アミンは、1ーフェ ニルエチルアミン、1-α-ナフチルアミン、 1-フェニル-2-メチルエチルアミン、1 -フェニル-2-アミノブロバン、ブルシン、 2 マミノ・1-ブタノール、1・アミノー 2- アロバノール、2-アミノ+1-アロバ ノール、2-アミノ-1-(p-ニトロフェ ニル)-13-アロバンジオール、2-ジメ ナルアミノ-1-フェニル-1-ベンジール -1-アロバノール、1-(N,N-ジメチ ルアミノ・1-フェニルーアロビルアミン の一種を示す。

で表わされることを特徴とする請求項1記載の 非線形光学材料。

(9) 一般式(I)が

$$A \leftarrow CR^{\perp} = CH \rightarrow CH = C - C - B$$

$$CN O \cdots (I)$$

式中、R: はCH, -又はH-を示し、Aは H-又はC, -C,2のアルキル基を示す。 Bは-OH・光学活性アミンを示す。ここで 光学活性アミンは、1-フェニルエチルアミ ール、2-アミノー1-アロバノール、2-アミノー1-(p-エトロフェニル)-1.3 -アロバンジオール、2-ジメチルアミノー 1-フェニルー1-ベンジール-1-アロバ ノール、1-(N, N-ジメチルアミノ)-1-フェニループロビルアミノの一種を示す。 で表わされることを特徴とする請求項1記載の 非線形光学材料。

| ン、1-α-ナワチルアミン、1-フェニル

-2-xチルエチルアミン、: トフェニルー

2-アミノアロバン、ブルシン、ニアミノー

1 ープタノール、1 ←アミノー2ーアロバノ

(10)一般式(I)が

式中、RIは一Hを示し、Aは

Z⁵ は、H-, C₁ ~ C₈ のアルキル基、 O₂N-, R²¹O-, R²²S-, NC-, 或 いはR²³R²⁴N-の一種を示す。R²¹から R²⁴はH-, 又はC₁ ~ C₁₀の炭化水素基を 示す。

Xは、-S-,-O-, NR²⁰の一種を示し、rはO,1,2,3の整数で、R²⁰は H-又はC₁~C₀の炭化水素基を示す。 Bは-OH・光学活性アミン又は-NR⁴Y を示す。ここで光学活性アミンは、1-フェニルエチルアミン、1-α-ナフチルアミン、1-7ェニルー2-メチルエチルアミン、1-7ェニルー2-アミノアロバン、ブルシン、アミノー1-ブタノール、1-アミノー2-アロバノール、2-アミノー1-ブロバノール、2-アミノー1-ブロバノール、2-アミノー1-ブロバノール、2-アミノー1-ブロバノ ール、2-Pミノー1-(P-E)トロフェニル) -1.3 - アロバンジオール、2-ジメチルアミノー1-フェニルー1-ベンジールー1-アロバノール、1-(N,N-ジメチルアミノ) -1-フェニループロピルアミン又は $\alpha-$ アミノ酸及びそれらの誘導体の一種を示す。

で表わされることを特徴とする請求項1記載の 非線形光学材料。

(11)一般式(I)が

 | 22 . Z * , Z * の字くとも:個は-日を示し、残りは各々独立にC: ~Cioアルキル基。R¹⁰O-, R¹⁷R¹⁶N-, R¹⁹S=, O₂N - 基を表わす。

Bは、-OH・光学活性アミンを示し、光学 活性アミンはαーアミノ酸及びそれからの誘 薄体を示す。

で表わされることを特徴とする請求項1記載の 非線形光学材料。

3. 発明の詳細な説明

{技術分野}

本発明は、光データ/情報処理や光通信システムにおいて用いられる光スイッチ、光メモリ、あるいは、光信号演算処理に用いられる光双安定素子などのための、第2高調波発生能を増大させた新規な非線形光学材料に関する。

詳しくは共役二重結合を有するα-シアノカル ボン酸と光学活性アミンとを反応させて得られる 塩からなる材料に関する。

(従来技術)

大きいなどの難点から、所望の光学素子を形成するのに大きな困難を伴うこと等の欠点があった。

近年、これらの無機系材料に対して有機物の応 用が興味を持たれるようになってきた。これは、 有機物の応答が主としてπ電子分極に準拠するた めに、非線形効果が大きく、且つ応答速度も大き いことが、確かめられ報告されている。例えば、 エイシーエスシンポジュウムシリーズ233 巻(ACS Symposium Series Vol. 233, 1983) シェムラ及び ジスの編集によるノンリニア・オブティカルマテ ィリアルズ・オブ・オーガニック・モレキュール ズ・アンド・クリスタルズ(Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals, D. S. Chemia, and J. Zyss edited, Academic Press. 1987)等に数多くの研究例が報告されてい る。本発明で主として同題とする二次の非穀形光 学特性は、3階のテンソルであるので、分子、ま たは、結晶で対称中心が存在すると顕在化しない。 この理由のために、有機物の場合、分子レベルで は、大きな非線形光学効果を発現する構造を有し

非線形光学効果とは、例えば、レーザ光のような強い光電場を物質に印加した場合、その物質の電気分極応答が印加電場の大きさの単に一次に比例する関係から、印加電場の大きさの三次以上の高次の効果が表われることを指す。

二次の非線形光学効果には、入射光の波長を 1/2 の波長変換する第2高調波発生、一種類の波 長の光を2種類の光に変換させるパラメトリック 発振、逆に2種類の波長の光から1種類の波長の 光を発現させる二次光混合、などがある。これら の諸特性から、非線形光学効果を有する材料は、 将来的には、光データ/情報処理や光通信システムにおいて用いられる光スイッチ、光メモリ、表 るいは、光信号演算処理に用いられる光双安定能 性がある。

一般に、この分野においては、LINDO、を中心とする無機材料が研究検討されているが、無機材料は、その性能指数が余り大きくないこと、応答速度が小さい、形態加工性が良くない、吸湿性が

ていても、実用形態として第2高調波発生を用いるためには、結晶、あるいは、固体状にしなければならないが、そのように固体化の段階では反転対称性の構造が優先的に形成されることが多く、このために光学案子として非線形光学効果が発現されないという問題があった。

{目的}

本発明の最大の目的は、種々の非線形光学素子のための、第2高調波発生能を増大させた、分子分極能が高く、且つ反転対称性のない結晶性化合物を提供することにある。

(発明の開示)

一般に、第2高調波発生能は、分子内での分極が大きく、且つその分極の寄与が大きくなる長い 共役系ほど大きくなるが、共役長さが長くなると 吸収極大は長波長側に移り、入射光の1/2 波長に 対応することが起こる。その際、発生する第2高 調波を吸収し、屈折率の変化する光損傷や、化学 的に変性、あるいは、無エネルギの吸収により燃 焼することがある。従って、単純に共役長さを延 長することは、有利でないことが多い。

且つ、共役長さを適当に選ぶことで、例えば第 2高調波光吸収による光損傷、又は物理的、化学 的ダメージを低く抑えることができる。

しかしながら、実際にはその分子分極の大きさのためや、カルボン酸同志の水素結合の効果の結果などから反転対称中心を有する構造となり、第 2高調波の発生は観測されないことが多い。一般 に、結晶構造を制御することは衝距な技術であり 特に対称中心を崩すよっな結晶を作成するのは難 しい。従って、分子レベルで大きな非線形感受率 を有することが予測されながら、第2高調波発生 材料としては有効でなりなる例が多い。

本発明者は鋭意研究の結果、上述の分極の高いカルボン酸に光学活性アミンを塩基性物質として用いることで、その光学活性の不整構造をカルルを以上で導入した結果、反転対称は光学では大きい構造を作成することができるのを見出した。この結果、分子レベルでの本発明に到達した。この結果、分子レベルでの大発明に到達した。このは果、分子レベルでの大発明に対感受率を、そのまま結晶構造として発現させることができ、本技術分野への応用の寄与は大きいものと考えられる。

即ち本発明は、一般式(I)で表わされること を特徴とする非線形光学材料に関する。

$$A \leftarrow CR^1 = CH \rightarrow CH = C - C - B$$
 $CN O$
... (I)

ここで R^1 は-H又は-CH,;nは0,1,2の整数を示し、Aは Z^1 -Ar-、

$$Z^{2}$$
 $Z^{3} = Ar$, $R^{2} - Xi$ (Z^{5}), $C = C$
 $C = C$
 X

を示す。

Arは炭素数6~14の芳香族基を表わし、Z¹ は H-, R⁵R⁶N-, R⁷O-, R⁶ S-, NC -, R⁹OCO-, R¹⁰COO-, O₂N-, R¹¹R¹²NOC-, R¹³CO(R¹⁴) N-, 又は R³⁵-; の一種を表わす。

Z², Z³, Z⁴ の少くとも1個は一Hを示し、 残りは各々独立にC₁ ~C₁₀のアルキル基、R¹⁶ 〇一、R¹⁷R¹⁰N、R¹⁰S 一、O₂N 一或いは2 個のR¹⁶がR²⁰C H でOと結ばれる基を表わす。

又、式中R 2 はH-又はC $_1$ ~C $_{12}$ のアルキル基を示し、R 5 ~R 20 はH-又はC $_1$ ~C $_{10}$ の炭化水素基を示す。

Z5 は、H-、C1 ~C8 のアルキル基、

 O_2N- . $R^{21}O-$. $R^{22}S-$, NC-. 或いは $R^{23}R^{24}N-$ の一種を示す。

 R^{21} から R^{24} はH-又は $C_1 \sim C_{10}$ の炭化水素基を示す。

Xは-S-,-O-, >NR²⁸の一種を示し、 rはO,1,2,3の整数でR²⁸はH-又はC₁ ~C₈の炭化水素基を示す。

Bは-OH・光学活性アミン、又は $-NR^4Y$ で示される。

ここでR・は水素又は一重結合を示し、Yは一 (CH2 ナ・CQ! Q² Q³ 、ここで pは 0 又は 1、Q¹ , Q² , Q³ は各々異なり、一H,C $_1$ ~ C $_2$ のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、一OH,一CH2OH,一COOR25,一CNR $_2$ ~ CR25~R27は一H,又はC $_1$ ~ C $_2$ の 炭化水素基を除いた残基:或いは $_2$ ~ $_2$ ~ $_2$ ~ $_3$ を $_4$ ~ $_4$ ~ $_5$

かかる」にも物群(I)の基本骨格のうち、

$$[A+CR] = CH + ...CH = C-CO]$$

$$\stackrel{!}{\circ} N$$

残基を、以下の(Π) \sim (VI)の残基に分割して示すことができる。

- 假式(目)

[
$$\mathbb{C}^{1} - A_{7} - * CR^{1} = CH \rightarrow _{0} \sim _{2} CH = C - CO -]$$

 CN
... (Π)

一般式(Ⅱ)において、R¹がH, Z¹が R³R°N, R²Oー, R°Sー, NCー, O₂Nー, R°OCOー, R¹°COOー, R¹¹ R¹²NOCー, R¹³CO(R¹⁴) Nー, 又はR¹³ー, (R⁵~R¹⁵は、水素又はC¹~C₂₀の炭化 水素基を示す)であり、ArはC;~C₁₄の炭素を 含む芳香族基である。これらの官能基は、分子精

ペン酸、3-(p-エトキシフェニル)-2-シアノアロペン酸、3-(p-アロビルオキシフェニル)-2-シアノアロペン酸、3-(p-ブチルオキシフェニル)-2-シアノアロペン酸、3-(p-ベンチルオキシフェニル)-2-シアノアロペン酸、3-(p-ボカノキシフェニル)-2-シアノアロペン酸、及びそれらの、m-、o-置換誘導体、

3-(p-メチルチオフェニル)-2-シアノアロペン酸、3-(p-エチルチオフェニル)-2
-シアノアロペン酸、3-(p-アロピルチオフェニル)-2-シアノアロペン酸、3-(p-ブロペン酸、3-(p-ブロペン酸、3-(p-n-ペンチルチオフェニル)-2-シアノアロペン酸、3-(p-n-ペキシルチオフェニル)-2-シアノアロペン酸、3-(p-デカンチオフェニル)-2-シアノアロペン酸、及びそれらの、m-、o-置換誘導体、

3-(p-シアノフェニル)-2-シアノプロペ

造内での分極を増幅し、第二高調波発生能の増大に寄与する。かかる観点から、置換位置は一〇日 = C H - に対して1.4 位、または2.6 位のように p - 位、または、ペリ位に有することが最も望ましいが、分極の増大効果があれば必ずしも本置換位置のみが有効であることではない。

かかる残基(Ⅱ)を基本骨格とするカルボン酸としては。

ン酸、3-(m-シアノフェニル)-2-シアノ プロペン酸、3-(o-シアノフェニル)-2-シアノプロペン酸、3-(p-メチルオキシフェ ニル)-2-シアノプロペン酸、3-(p-エチ ルオキシフェニル)-2-シアノプロペン酸、3 -(p-アロピルオキシフェニル)-2-シアノ プロペン酸、及びそれらの、m-,o-置換誘導 体、

3-(p-アセチルオキシフェニル)-2-シア ノアロペン酸、3-(p-プロピオニルオキシフェニル)-2-シアノプロペン酸、3-(p-ブ タノイルオキシフェニル)-2-シアノプロペン 酸、及びそれらの、m-,o-置換誘導体、

3-(p-2)トロフェニル)-2-2アノプロペン酸、3-(m-2)トロフェニル)-2-2アノプロペン酸、3-(p-2)メモルアミドフェニル)-2-2アノプロペン酸、3-(p-2)アノプロペン酸、3-(p-2)アノプロペン酸、3-(p-2)アンプロペン酸、3-(p-2)アンプロペン酸、3-(p-2)アンプロペン酸、3-(p-2)アンプロペンシーシーシージ

アノアロペン酸、3-(p-ジブチルアミドラニニル)-2-シアノブロペン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体、

3-(p-アセチルアミノフェニル)-2-シア ノプロペン酸、3-(p-アロビオニルアミノフ ェニル)-2-シアノプロペン酸、及びそれらの、 m-, o-置換誘導体、

3-(p-メチルフェニル)-2-シアノアロペン酸、3-(p-エチルフェニル)-2-シアノアロペン酸、3-(p-ブロピルフェニル)-2
ーシアノアロペン酸、3-(p- ブチルフェニル)
ー2-シアノアロペン酸、3-(p- n-ペンチルフェニル)-2-シアノアロペン酸、3-(p- n-ペンチルフェニル)-2-シアノアロペン酸、3-(p-デカンフェニル)-2-シアノアロペン酸、及びそれらの、m-,o-置換誘導体で表わされる置換フェニル 2-シアノアロペン酸誘導体、

2-シアノー5-フェニル2.4 -ベンタジエン酸、 2-シアノー5-(p-ジメチルアミノフェニル)

2.4 -ペンタジエン酸、2・シアマーラー(P-ジエチルアミノフェニル)~2.4 -ペンタジエン酸、コンアソーラー(pージプロピルアミノフェニル)~2.4 -ペシタジエン酸、2ーンアソーラー(pーンオルアミノフェニル)~2.4 -ペンタジエン酸、2ーシアソーラー(pーアミノフェニル)~2.4 -ペンタジエン酸、2ーシアソーラー(pーアミノフェニル)~2.4 -ペンタジエン酸、及びそれらの、m-,6-置換誘導体、

2-シアノ-5-(p-メチルオキシフェニル)
-2.4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(pエチルオキシフェニル)-2.4-ペンタジエン
酸、2-シアノ-5-(p-プロピルオキシフェ
ニル)-2.4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5
-(p-ブチルオキシフェニル)-2.4-ペンタ
ジエン酸、及びそれらの、m-,o-置換誘導体、
2-シアノ-5-(p-メチルチオフェニル)2.4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(pエチルチオフェニル)-2.4-ペンタジエン酸、

2ーシアノー5ー(pープロピルチオフェニル)
 -2.4 ーペンタジエン酸、2ーシアノー5ー(pープチルチオフェニル)-2.4 ーペンタジエン酸、及びそれらの、mー, oー置換誘導体、

2-シアノ-5-(p-シアノフェニル)-2,4 -ペンタジエン酸、及びそれらの、m-, o-置 機誘導体、

2-シアノ-5-(p-メチルオキシカルボニルフェニル)-2.4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(p-エチルオキシカルボニルフェニル)-2.4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(p-ブチルオキシカルボニルフェニル)-2.4-ペンタジエン酸、スピースンタジエン酸、カー・ロフェニル)-2.4-ペンタジエン酸、及びそれらの、m-・・・置換誘導体、スピースンタジエン酸、及びそれらの、m-・・・置換誘導体、

2-シアノー5- (p-ジメチルアミドフェニル) -2.4 -ペンタジエン酸、2-シアノー5- (p

ージエチルアミドフェニル)ー2.4 ーペンタジエン酸、2ーシアノー5ー(pージプロビルアミドフェニル)ー2.4 ーペンタジエン酸、2ーシアノー5ー(pージブチルアミドフェニル)ー2.4 ーペンタジエン酸、2ーシアノー5ー(pーモノメチルアミドフェニル)ー2.4 ーペンタジエン酸、及びそれらの、mー, oー置換誘導体、

2-シアノー5-(p-アセチルアミノフェニル)
-2.4-ペンタジエン酸、2-シアノー5-(p-アロピオニルアミノフェニル)-2.4-ペンタジエン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体、2-シアノー5-(p-メチルフェニル)-2.4-ペンタジエン酸、2-シアノー5-(p-エチルフェニル)-2.4-ペンタジエン酸、2-シアノー5-(p-アロピルフェニル)-2.4-ペンタジエン酸、2-シアノー5-(p-ブチルフェニル)-2.4-ペンタジエン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体、

で表わされる置換フェニル。 2 - シアノ・1 4 -パンタジエン酸誘導体、

2-シアノ-7-(p-メチルオキシフェニル)
-2.4.6-ヘアタトリエン酸、2-シアノ-7(p-エチルオキシフェニル)-2.4.6-ヘアタ
トリエン酸、2-シアノ-7-(p-プロピルオ
キシフェニル)-2.4.6-ヘアタトリエン酸、2
-シアノ-7-(p-ブチルオキシフェニル)2.4.6-ヘアタトリエン酸、及びそれらの、m-,

- 置換誘導体、

2 - シアノ-7-(p-アセチルオキシフェニル) - 2.4.6 -ヘアタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-プロピオニルオキシフェニル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-ブタ ノイルオキシフェニル)-2.4.6 -ヘアタトリエ ン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体、2 ーシアノー7-(p-ジメチルアミドフェニル) - 2, 4, 6 - ヘアタトリエン酸、2-シアノーアー (p-ジエチルアミドフェニル)-2.4.6 -ヘア タトリエン酸、2-シアノ-7-(p-ジプロピ ルアミドフェニル)-2,4,6 -ヘプタトリエン酸、 2-シアノー7- (p-ジブチルアミドフェニル) - 2.4.6 - ヘアタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-モノメチルアミドフェニル) −2,4,6 −へ プタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-モノエ チルアミドフェニル)-2,4.6 -ヘアタトリエン 酸、及びそれらの、m-, →-置換誘導体、 $2 - \nu T \gamma - 7 - (p - \pi + \pi \tau \tau \tau \tau \tau \tau) = 2, 4,$ o - 置換誘導体、

2ーシアノー7ー「p・ノチルチオフェニル)。 2.4.6 - ヘプタトリエン酸、2ーシアノー7ー (p・エチルチオフェニル) - 2.4.6 - ヘプタト リエン酸、2ーシアノーワー(p・プロビルチオ フェニル) - 2.4 (ーヘブタトリエン酸、2ーシ アノー7ー(p・ブチルチオフェニル) - 2.4.6 ・ヘブタトリエン酸、及びそれらの、ロー、0 = 運換誘導体、

2-シアノー7-(p-メチルオキシカルボニルフェニル) -2, 4, 6 -ヘアタトリエン酸、2-シアノー7-(p-エチルオキシカルボニルフェニル) -2, 4, 6 -ヘアタトリエン酸、2-シアノー7-(p-プロビルオキシカルボニルフェニル) -2, 4, 6 -ヘアタトリエン酸、2-シアノー7-(p-ブチルオキシカルボニルフェニル) -2, 4, 6 -ヘアタトリエン酸、及びそれらの、m-. 0

换誘導体、

2-シアノ-7-(p-メチルフェニル)-2.4.66-ヘアタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-エチルフェニル)-2.4.6-ヘアタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-プロピルフェニル)-2.4.6-ヘアタトリエン酸、及びそれらの、m-,0-置換誘導体、

で表わされるフェニル置換 2.4.6 - ヘブタトリ エン酸誘導体

等を挙げることができる.

更なる好ましい残益として、一般式(Ⅲ)を示 すことができる。

2-シアノ-7-+p-ニャロフェニル) = 2.4. ここで、 $Arは炭素数6 \sim 14の芳香族基を表わし、 6 <math>-$ ヘアタトリエン酸、及びそれのm-、o-置 Z^+ 、 Z^+ の少くとも1 個は-日を示し、

残りは各々独立にH‐、ヒ・〜C。のでりを心茹。 RH〇 、RIZR:*N‐、RIZS‐、ロッN‐を 示す。

かかる残基(目)を基本骨格にするたルボン酸 として、3~(3.4 ~ジメトキシフェニル)~2 ーシアノアロベン酸、3~(3.4 ージエトキシア ェニル)-2-シアノアロベン酸、3- 3.4-ジアロビルオキシフェニル) - 1 - シアノブロベ ン酸、3~(2.4 ージメトキシフェニルリー2~ シアノアロペン酸、3-(2.4-ジエトキシフェ ニル) - 2 - シアノアロペン酸、3 - (2.4 - ジ プロビルオキシフェニル) - 2 - シアノブロペン 酸、3-(3.4 -ジメチルチオフェニル)-2-シアノアロペン酸、3- (3.4 -ジエチルチオフ ェニル) -2-シアノブロペン酸、3-(3,4-ジプロピルチオフェニル) -2-シアノプロペン 酸、3-(2.4 ージメチルチオフェニル)-2-シアノブロベン酸、3-(2,4-ジエチルトキシ フェニル)-2-シアノプロペン酸、3-(2.4 -ジプロピルチオフェニル)-2-シアノブロペ ン酸、3~(もも・ジメチルアミノフェニル)。 2~シアノプロペン酸、3~(3.4 ~ジエチルア ミノフェニル)-2-シアノ-1-プロペン酸、 $3 - (3, 4 - 37 \pi U U V P E / 7 E E V) - 2 -$ シアノプロペン酸、3~(2.4 ~ジメチルフェニ ル)~2~シアノブロベン酸、3~(2.4 ~ジエ チルアミノフェニル)-2-シアメプロペテ酸、 3-124-ジプロピルアミノフェニル1-2-シアノプロペン酸、3~(3.4 ージエトロフェニ ル、-2-シアノアロペン酸、3-(2.4 -ジニ トロフェニル)-2-シアノプロペン酸、5-(3.4 -ジメトキシフェニル) -2-シアノー2. 4 -ペンタジエン酸、5- (3.4 -ジエトキシフ ェニル)-2-シアノ-2.4 -ペンタジエン酸、 5-(3.4 -ジプロビルオキシフェニル)-2-シアノー2.4 -ペンタジエン酸、5-(2.4 -ジ メチルチオフェニル) - 2 - ンアノーにも - ペン タジエン酸、5-(2.4-ジエチルチオフェニル) -2-シアノ-2.4 -ペンタジエン酸、5-(2. 4 -ジアロビルチオフェニル)-2-シアノ-2.

4 -ペンタジエン酸、5-(3,4 -ジメチルチオ フェニル)-2-シアノ-2,4 -ペンタジエン酸、 5-(3.4-ジエチルチオフェニル)-2-シア ノー2.4 -ペンタジエン酸、5-(3.4 -ジプロ ピルチオフェニル) - 2 - シアノ - 2.4 - ペンタ ジエン酸、5-(2.4 -ジメチルチオフェニル) - 2 - シアノー2.4 - ペンタジエン酸、5 - (2... 4 -- ジエチルチオフェニル) -- 2 -- シアノ -- 2.4 ーペンタジエン酸、5-(2.4-ジプロビルチオ フェニル) - 2 - シアノ - 2.4 - ペンタジエン酸、 5-(3.4-ジニトロフェニル)-2-シアノー 2.4 ーペンタジエン酸、5-(2.4 -ジニトロフ ェニル)-2-シアノ-2.4 -ベンタジエン酸、 フー (乳4 ージメトキシフェニル) ー2ーシアノ -2.4 たっぺきサトリエン酸、7~(?.4 ージエ トキンフェニル) - 2 - シアノー2,4,6 ーハキサ トリエン酸、アー(3.4 ージプロビルオキシフェ ニル)-2-シアノ-2,4,6 -ヘキサトリエン酸。 フー (24 ージメチルチオフェニル) ー2ーシア ノー2.4 6 ーパキサトリエン酸、7~(2.4 ージ

エチルチオフェニル)-2-シアノ-2,4,6-ヘ キサトリエン酸、7-(2.4 -ジプロビルチオフ ェニル)-2-シアノ-2.4.6 -ヘキサトリエン 酸、7-(3.4 -ジメチルチオフェニル)-2-シアノ-2.4.6 -ヘキサトリエン酸、7- (3.4 - ジエチルチオフェニル) - 2 - シアノ - 2,4,6 -ヘキサトリエン酸、6-(3,4 -ジアロビルチ オフェニル) - 2 - シアノ - 2,4.6 - ヘキサトリ エン酸、7-(2.4 -ジメチルチオフェニル)-2-シアノー2.4.6 -ヘキサトリエン酸、7-(2.4 - ジエチルチオフェニル) -2-シアノー 2.4.6 - ハキサトリエン酸、7 - (2.4 -ジプロ ピルチオフェニル) -2-シアノ-2.4.6 -ヘキ サトリエン酸、6-(3,4-ジニトロフェニル) - 2 - シャノー2.4.6 - ヘキサトリエン酸、7-(2.4 - 5) = 107 = 100δ - ヘキサトリエン酸等を挙げることができる。 刈の好ましい残基として一股式(N·がある。

ここでZ² はH-またはC₁ ~ C₁ のアルキル 基を表わし、Arは炭素数 6 ~ 14の芳香族基を示す。 かかる一般式(Ⅳ)を基本骨格とするカルゴン 酸として、

3-(3 4 - シオキシメチレンフェニル: -2 - シアノアロペン酸、2 - シアノー5 - (3.4 - ジンオキシメチレンフェニル) -2.4 - ペンタジエン酸、2 - シアノ-7 - (3.4 - ジオキシメチレン - 6 - アロピルフィニル) -2 - シアノアドドセン酸、2 - シアノー5 - (3.4 - ジオキシメチレン - 6 - アロピルフェニルル) -2.4 - ペンタジエン酸、2 - シアノーフェニル) -2.4.6 - ヘアクトリエン酸、第のピペロノイル誘導体を挙げることができる。

2-シアノ-5-メチル-2.4-ヘキサジエン酸、 2-シアノ-5-(n-プロピル)-2.4-ヘキサジエン酸、2-シアノ-5-(n-ブチル)-2.4-ヘキサジエン酸、2-シアノ-5-(n-ベンチル)-2.4-ヘキサジエン酸、2-シアノ-5-(n-ヘキシル)-2.4-ヘキサジエン酸、2-シアノ-5-(n-ヘアチル)-2.4-ヘキサジエン酸で表わされる5-アルキル置換 2.4-ヘキサジエン酸誘導体

2-シアノ-7-(メチル)-2,4,6 -ヘプタト リエン酸、2-シアノ-7-(n-プロピル)-2,4,6 -ヘアタトリエン酸、2-シアノ-7-(n-ブチル)-2,4,5 -ヘアタトリエン酸、2 -シアノ-7-(n-ペンチル)-2,4,6 -ヘブ 更に別の数基分立で、一般式 (V) を示すことができる。

ここで、 R^{\pm} はH - またはCH : - 、 R^{2} は C : $\sim C$: α アルキル基を示す。

かかるカルボン酸としては、

2-シアノ-5-メチル-1.4 - ペンタジエン酸、 2-シアノ-5-(n-プロピル)-1.4 - ペンタジエン酸、 2-シアノ-5-(n-ブチル) -

タトリエン酸、2-シアノ-7-(n-ヘキシル) -2.4.6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(n-ヘプチル)-2.4.6-ヘプタトリエン酸で 表わされる7-アルキル置換 2.4.6-ヘプタト リエン酸誘導体

2ーシアノー5ー(メチル)-7-(メチル)2.4.6 -ヘプタトリエン酸、2ーシアノー5(メチル)-7-(nープロピル)-2.4.6 -ヘ
アタトリエン酸、2ーシアノー5-(メチル)7-(nープチル)-2.4.6 -ヘプタトリエン酸、
2ーシアノー5-(メチル)-7-(nーペンチル)-2.4.6 -ヘアクトリエン酸、2ーシアノー
5-(メチル)-7-(nーヘキジル)-2.4.6 -ヘアタトリエン酸、2-シアノー5-(メチル)
- ヘアタトリエン酸、2-シアノー5-(メチル)-7-(nーヘアチル)-2.4.6 -ヘアクトリエン酸で表わされる7-アルキル置換、5-メチルー2.4.6 -ヘアクトリエン酸で表わされる7-アルキル置換、5-メチルー2.4.6 -ヘアクトリエン酸誘導体、

2-シアノーアー(メチル)-2.4.6 ーオクタト リエン酸、2-シアノーアー(n-ブロビル)-1.4.6 -オクタトリエン酸、2-シアノーアー ・・・ アキル)-2.(6 ーオクタトリエン酸、2 シアノ-7・(nーペンチル)=3.4.6 ーオクタトリエン酸、2-シアノーフー(nーペキシル) -2.4.5 ーオクタトリエン酸、2-シアノーフー (nーペアチル)-2.4.6 ーオクタトリエン酸で 表わされるフーアルキル置換 2.4.6 ーオクタト リエン酸誘導体等を挙げることができる。

別の好ましい限機として、一般式(VI)で表わされる残基がある。

$$\begin{array}{c|c} C & -C \\ \hline \\ C & C \\ \hline \\ C & X \\ \end{array}$$
 ($CH=CH \rightarrow 0-2$ $CH=C-COJ$

ここで Z^5 は、H-. $C_1 \sim C_6$ のPルキル基、 O_2N- , $R^{21}O-$, $R^{22}S-$, NC-, あるいは $R^{23}R^{24}N-$ の一種を示す。 R^{21} から R^{24} はH-, または $C_1 \sim C_{16}$ の炭化水素基を示す。

Xは-S-,-O-, >NR¹⁸の一種を示し、

(5-ニトロ 3-フリル)-2-シアノアロペン酸、3-(5-ニトロ 2-チエニル)-2-シアノプロペン酸、3-(5-ニトロ 3-チエニル)-2-シアノプロペン酸、3-(5-クロロ 3-インドリル)-2-シアノプロペン酸等の3-(ヘテロ基含有五員環)置換 2-シアノアロペン酸類、

 $2-\nu$ アノー5ー(3-+エニル)ー2.4ーペンタジエン酸、 $2-\nu$ アノー5ー(2-+エニル)ー2.4ーペンタジエン酸、 $2-\nu$ アノー5ー(2-+ ロリル)ー2.4ーペンタジエン酸、 $2-\nu$ でから、 $2-\nu$ では、 $2-\nu$ では、

氏³⁴は日 または○; ~○。の族化水素基を : す。

このようなペテロ基合有残基 (VI)を基本骨格 とするカルボン敵として、

 $3 - (3 - f エニル) - 2 \cdot シアノアロペン酸、$ 3-(2-チエニル)-2-シアノアロペン酸、 3-(3-ピロリル)-2-プラブアロペン酸、3-(3-フリル)-2-シアノアロベン酸、3 - (2-ブリル) - 2-シア、アロベン酸、3-(2-インドリル)-2-シャノアロペン酸、3 - /3-インドリル) - 2 - : アノブロベン酸、 3-(N-メチル 3-ピロリル)-2-シアノ プロペン酸、3-(N--メチル 2-ビロリル) -2-シアノプロペン酸、3-(N-エチル 3 -ピロリル)-2-シアノプロペン酸、3- (N -エチル 2-ピロリル)-2-シアノブロペン 酸、3-(N-ブチル 3-ピロリル)-2-シ アノプロペン酸、3-(N-ブチル 2-ピロリ ル)-2-シアノブロベン酸、3-(5-ニトロ 2-フリル)-2-シアノアロペン酸、3-

タジエン酸、2-シアノ-5-(N-エチル 3 - ピロリル) - 2.4 - ペンタジエン酸、2-シア ノー5-(N-エチル 2-ピロリル)-2.4-ペンタジエン酸、2 - シアノ-5 - (N-ブチル 3-ピロリル)-2.4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(N-ブチル 2-ピロリル)-2. 4 ーペンタジエン酸、2-シアノ-5-(5-二 トロ 2-フリル)-2,4-ペンタジエン酸、2 ーシアノー5ー(5ーニトロ 3ーフリル)-2. 4 ーペンタジエン酸、2ーシアノー5-(5-二 トロ 2-チエニル)-2.4-ペンタジエン酸、 2-シアノ-5-(5-ニトロ 3-チエニル) - 2.4 -ペンタジエン酸、ユーシアノーちー(5 --クロロ 3-インドリル)-2.4 -ペンタジエ ン酸等の5-(ヘテロ基合在五員環) 置換 2.4 ニベンタジエン酸誘導体、

2-シアノ-7-(3-チェニル)-2,4.6 - ヘ アタトリエン酸、2-シアノ-7-(2-チエニ ル)-2,4.6 - ヘアタトリエン酸、2-シアノ-7-(3-ピロリル)-2,4.6 - ヘアタトリエン 酸、2・シアノーフー、2 ビコリル) - 2 4.6 * ヘアタトリエン酸、2 - シアノ・フー(3 フリル) - 2.4.6 - ヘアタトリエン酸、2 - シアノ - フー (2 - フリル) - 2.4.6 - ヘアクトリエン 酸、2 - シアノーフー(3 - インドリル) - 2.4 6 - ヘアクトリエン酸、2 - シアノーフー、2 - インドリル) - 2.4.6 - ヘアクトリエン酸、

 $2-\sqrt{2}-7-(N-\sqrt{2}+\nu-3-2)$ $-1.4.6-\sqrt{2}$ $-1.4.6-\sqrt{2}$

ン、1-フェニル-2-アミノプロパン、ブルシンがある。

このアミン群からの塩はSHG発光能がかなり 大きく、成形性が容易である利点を有する。

又、グループ(B-2) に属する光学活性アミンとしては、2-アミノー1-ブタノール、1-アミノー2-プロパノール、2-アミノー1-プロパノール、2-アミノー1-プロパノール、2-アミノー1-(アーニトロフェニル)-1.3-プロパンジオール、2-ジメチルアミノー1-フェニル-1-ベンジールー1-プロパノール、1-(N,N-ジメチルアミノ)-1-フェニル-プロピルアミンがある。

このアミン群からの塩は、SHG発光能が比較的大きく、レーザ光耐損傷性に優れている利点を有し、長時間のレーザ光の露光に対しても燃焼・ 炭化のような物理的損傷を受けにくい傾向にある。

第3のグループ(B-3) に属する光学活性アミンとしては、光学活性なαーアミノ酸、または、光学活性なαーアミノ酸の誘導体が好適に選ばれる。 該アミノ酸は、光学活性であれば、L=年でもD 2 - シアノ マ (5 - エトロ 2 + エエル - 2.4 6 - ベアタトリエン酸、2 - シマノ・マ (5 - エトロ 3 - チエニル) - 2.4.(- ベアタトリエン酸、2 - シアノ・アー(5 - フロロ 3 - メンドリル - - 2.4.6 - ベアタトリエン酸等で表わされる 7 - (ベテロ基含有五圓環) 置換 - 2.4.6 - ベアタトリエン酸誘導体が挙げられる。

かかる各種カルボン酸グループ (k-1) ~ (k-5) のいずれについてもこれらの共役カルボン酸の二重結合の相互の位置は、トランス体になっていることが構造上安定で、且つ非線形光学効果を効率よく発現するうえで好ましいが、これに限定されるものではない。

本発明におけるBとしては、一〇H·光学活性 アミン塩を示すものが先ず挙げられる。

ここで光学活性アミン種としては、以下の3つ のグループに分けられる。

グループ(B-1) に属する光学活性アミンとして は、1-フェニルエチルアミン、1-α-ナフチ ルアミン、1-フェニル-2-メチルエチルアミ

- 体でもいずれでもよい。

本発明に用いられるαーアミノ酸誘導体は、そのカルボン酸残基が炭素数1から20までの炭炭素数1から20までの炭炭素数1から20までの炭炭素数1から20までの炭炭素数1から20までの炭炭素数1から20まであることが変素数1から20まであることが変化した。数では、数では、数では、変化では、変化では、変化では、変化では、変化では、変化で変化が変化がある。カルで変化がある。カルで変化がある。カルで変化がある。カルで変化がある。カルで変化がある。カルで変化がある。カルで変化がある。カルで変化がある。カルで変化がある。カルでは、塩基性のアミノ残基を塩形成に有利に用いられる。

かかるアミン群(B-1) ~ (B-3) は、いずれも塩 基性が強く、容易にカルボン酸と安定な塩を形成 する。塩の形成は、通常の中和反応によればよく、 溶液、固相、何れの状態でもよい。

光学活性の純度を推持するためには、余り高温

で行うのは好ましくなく、塩や炭心発熱を抑制する工夫が望ましい。塩の形成により溶解性は、出発材料と大幅に異なることが多く、塩形成の存在を容易に確認でき、且つ精製も容易である。

かくして得られたカルボン酸の光学活性アミン塩は、結晶の形態をとり、成形性に優れ、結晶形態そのまま、あるいは、固溶体として各種素子に は形することが可能であり、非線形光学応用分野 に適用することができる。

更に異なる好ましい日としては、一NR * Yで示されるアミド誘導体がある。

ここで R^4 は、水素または一重結合を示し、Yは一(CH_2 ナ。 CQ^1 Q^2 Q^3 (ここでPは0 または1 であり、 Q^1 . Q^2 , Q^3 は各々異なり、-H , C_1 \sim C_5 のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、-OH . $-CH_2OH$. $-COOR^{25}$. $-CNR^{26}R^{27}$. $(R^{25}\sim R^{27}$ は-H . または $C_1\sim C_5$ の炭化水素基を示す));あるいは、 $\alpha-P$ ミノ酸骨格から、Pミノ基を除いた残基;あるいは $-CQ^4$ Q^5 Q^6 で、 Q^4 及び Q^5 は

αーアミノ酸並びにその誘導体群については、 その各種アミノ酸のカルボキシル基は、エステル 基、アミド基等に変性していることが望ましい。 かかる例としては、αーアミノ酸メチルエステル エチルエステル等のアルキルエステル、αーアミ ノ酸アニリド、あるいように は異なるαーアミノ酸からのペプタイ ドであっても構わない。このペプタイドの場合で もカルボキシル流端は、酸構造でないようにする ことが必須である。2級アミノαーアミノ酸とし て、プロリンが好適に用いられる。

最後の好ましい一般式Yとして、

←CH₂ +1~4 の環状化合物として、レープロリノールで示されるような光学活性環状2級アミンを例示することができる。

これらの光学活性アミンはR体、S体何れの立 体配置を有してもよい。

又、このような誘導体形成については、対応する上にのべたカルボン酸とアミンからのアミド形成反応であるので、常法により容易に行われる。

 $(Q^{(1)}, Q^{(1)}, Q^{(1)})$ と同一で $Q^{(1)}$ は、、 $(D^{(1)}, P^{(1)})$ が示し、P 個の結合は $R^{(1)}$ と結ばれるもでであることを示す。

がかる一般式とは、以下のように4群に分ける ことができる。

即ち、p=0の場合のα-キラルアミン誘導体 群であり、かかるα-キラル置換アルキル)級で ミンとしては、1-メチルプロビルアミン、1。 エチルプロビルアミン、1-メチルブチルでミン、 1-メチルペンチルアミン、1-フェニルエチル アミン、1-(α-ナフチル)エチルアミン、1-(ヒドロキシメチル)プロビルアミン、等のよ うな化合物を例示することができる。

又、p=1の場合、 $\beta-$ キラルアミン誘導体群であり、かかる $\beta-$ キラル置換1級アルキルアミンとしては、2-メチルブチルアミン、2-メチルペンチルアミン、2-フェニルプロビルアミン、2-ヒドロキシブチルアミン、等のような化合物を挙げることができる。

即ち、カルボン酸の酸ハライドとアミンとから脱 ハロゲン化水素による方法、ジシクロヘキシルカ ルボジイミドで代表されるような脱水剤によるカ ルボン酸とアミンからの反応、カルボン酸を一旦 ワーニトロフェニルエステルのように活性エステ ルに変性された後、アミンとの脱アルコール反応 などを用いることができる。

かくして得られる芳香族共役カルボン酸の光学 活性アミドは、結晶の形態をとり形成性に優れ、 結晶形態そのまま、あるいは、固溶体として各種 素子に賦形化することが可能であり、非線形光学 応用分野に適用することができるが、とりわけ本 誘導体は、有機溶剤に対する溶解性が良好であり、 賦形性に優れている点に特徴がある。

以下に実施例を用いて本発明を更に詳しく説明 する.

合成例:

<u>2ーシアノー5ー(4ージメチルアミノフェニル)</u> -2.4 -ペンタジエン酸(!) の合成

1日別の根酸化せたりウムの100円が水を充てい アノ酢酸メチルを90gを加え、更に提择でにかっ ジメチルアミノレンナモイルアルデヒド9 55g を 加えて85℃に加熱し、紅時間撹拌を継続する。反 応終了後、12Nの塩酸50mlに加えて固体を回収す る。この固体をエタノールで再結晶を2回繰り返 し目的物 6.38g を得た. 融点 218 ~219 ℃、元素 分析値C 68.40 %、H 5.88%、N 11.30 %であり、 計算値に69.63 %、H5.84%、N11.56 %と良い 一致を示した。赤外吸収スペクトル:2216cm-1に CN基、1673cm⁻¹にCOOE基、1615, 158b. 1551cmでにベンゼン環、並びに共役二重結合の存 在を認めた。NMRスペクトルには、3 08ppm に メチル基による吸収、6.80, 7 60ppm にベンゼン 環に基づくAB型吸収を認めた。エタノール中 A max は、440 mm であった。

合成例2

2-シアノ-3-(4-ジメチルアミノフェニル) 合成例3 - 2 - プロペン酸(2) の合成

2,4 -ペンタジエン酸(3) の合成

p-メトキシスチレンとオキシ三塩化リンとか ら得られる (J. Amer. Chem. Soc., 78, 3209 (1956)記載の方法に準拠)p-メトキシシンナム アルデヒド(融点45.5℃)16.28 並びに、水酸化 ナトリウム4.8g、及びシアノ酢酸メチル11.3g を 用いて、台成例(1) と全く同じ方法で合成した。 エタノールからの再結晶により収率69%で融点 240 ℃の針状結晶を得た。元素分析値C68.11 %、 日4.81%、N6.10%となり、計算値C68.10%、 H4.85%、N6.11%と良い一致を示した。NMR スペクトルには、3 83ppm にメチル基、7.02~ 7.64ppm 付近にダブレットのベンゼン環、7.09, 7.59, 8.06ppm に-CH=に基づくピークを認め た.エタノール中のAmax は、372cm であった。

合成例4

 $2 - \nu P / - 3 - (3, 4 - x + \nu \nu) / (3 + \nu$ ニル<u>, -2 - アロペン酸(4) の合成</u>

3.4 - (メチレンジオキシ)ベンザアルデヒド

- 13 10gの水酸化サドドウムの400 耐水溶液にシ アノ酢酸メチル34 8(8を溶解させた後、窒素雰囲 気下にローシメチルアミノベンズアルデヒド |34_6]gを加え、エタフール200 ||mを加えて均三溶 液とする。現流下、引時開攪拌を続けた後、12規 定塩酸に展尾液を加え沈澱を得る。この固体を、 メラノールデエタデール混合液で再結晶を2回線 り返し13.518の針状結晶を得た。NMRスペクト ルには、3 03ppm にメチル基、6.84~6 82ppm 、 及び7.93~? 95pp= にそれぞれダブレットのベン ゼン環、8-25ppm に一CH=に基づくピータを認

収率37%、融点226 ~228 ℃、元素分析值 C66.82%、H5.56%、N12.76%となり、計算 値C66.14 %、H5.60%、N12.96 %と良い一致 を示した。エタノール中の入 max は、399 mm であ った。

2-シアノ-5-(4-ジメトキシフェニル)-

30.328を14.208の水酸化ナトリウムとシアノ酢酸 メチル33.75gを含む水溶液に加え、95℃で16時間 攪拌を継続する: 反応終了後、希塩酸水溶液に加 え、淡黄色の固体を得た。

この固体を、エタノールを用いて再結晶し、融 点233 ℃の結晶を得た。このものの元素分析値C 61.01%、H3.21%、N6.37%であり、計算値C 60.83 %、H3.26%、N6.45%と良い一致を示し

赤外吸収スペクトルは、波数2224cm⁻¹に-CN O, $1677 cm^{-1} C - COO - O$, $1575 cm^{-1}$, 1293cm⁻¹に共役系の吸収が認められた。又、NMRス パクトルには、一〇H2 - (6.19ppm s)、一〇H == (8 12ppm s)、ベンゼン環に基づく一日(7.12, 7. t3, 7 t8;pm)が観測された。

合成例で

2-シアノ-3-(3.4-ジメトキシフェニル) - 2- 7ロロベン酸(5) の合成

- 9.19g の水酸化ナトリウムの150 ml水溶液にシ

マー 計様メチル 20.50gを加え、更に提択下に3.4 ジ・トキシペンツアルデヒド、25.38gを加えて 85℃に加熱し、40時間攪拌を継続する。反応終了 後、12Nの塩酸 50mi に加えて固体を回収する。こ の固体をエタノールで再結晶を 2回繰り返し目的 物、9.84gを得た。触点 206.13℃、元素分析値 C 61.79 %、H 4.76%、N 6.04%であり、計算値 C 61.79 %、H 4.76%、N 6.01%と良い一致を示 した。

赤外吸収スペクトル: 2221cm⁻¹にCN基、1716cm⁻¹にCOOH基、1596. 1573. 1512cm⁻¹にベンゼン環、並びに共役二重結合の存在を認めた。NMRスペクトルには、3.97~4.01ppm にメチル基による吸収、7.00. 7.55. 7.88ppm にベンゼン環に基づくABX型吸収を認めた。エタノール中のAmax は、353nm であった。

合成例6

<u>2-シアノ-3-(2.4 -ジニトロフェニル)-</u> <u>2-プロペン酸(6) の合成</u>

合成例8~14

これまでに述べた方法で、対応するアルデヒド とシアノ酢酸メチルを用いて、表1に示す化合物 $\{8\} \sim (14)$ を合成した。 3.4 - ジメーキ・コンツアルデヒドの代わりに、2.4 - ジニトロペンンアルデヒドを用いる以外は、合成例子とまったり可様に、2 - (2.4 - ジニトロフェニル) - 1 - ジアノト1 - プロペン酸(6)を得た。融点210 でで、元素分析値の46.60 %、日1.98%、N16.C3 %であり、計算値の46.53 %、H1.92%、N15.97 %と良い一致を示した。

合成例?

<u>2-シマノ-5-(34-ジメトキシフェニル)</u> -2.4-ペンタジエン酸(1)の合成

3.4 -ジメトキシベンツアルデヒドをオキシ3 塩化リンと反応させて得られた、2 - (3 4 - ジ メトキシフェニル) - 1 - ホルミル 1 - プロペ ノン酸を出発原料にして、合成例1とまったく同 じようにして、4 - (3.4 - ジメトキシフェニル) - 1 - シアノー1.3 - ペンタジエン酸(7) の結晶、 融点190 ℃を得た。元素分析値C64.00 %、 H5.15%、N5.62%であり、計算値C64.85 %、 H5.06%、N5.40%と良い一致を示した。

表 1 芳香族誘導体の合成

	2 语	元素分析	融 点	λ max
化合物	撙 껼	(炭素、水素、窒素P Found /C:Caled)	(℃)	(mm)
番号	0 H CH=C (CN) COOH	P 54. 91 2. 93 12. 80. C 55. 05 2. 75 12. 84	208	302
	p-NO ₂ - C ₆ H ₄ - CH=C (CN) COOH p-CH ₃ - O-C ₆ H ₄ - CH=C (CN) COOH	P 65. 10 4. 64 6. 71 C 65. 02 4. 96 6. 89	229	320
,	p-CH, -U-C, H, - CH-C, CH, 5001	P 69. 58 4. 36 8. 03 C 69. 35 4. 08 8. 09	1	295
	H-C.HCH=C(CN)COOH	P 72.50 4.60 7.01 C 72.34 4.56 7.04	212	320
11	C.H,-CH=CH-CH=CH-CH=C (CN) COOH	F 74.75 4.88 6.35. °C 74.64 4.93 6.22	238	360
12	m-CH ₃ -O-C ₆ H ₄ -CH=C (CN) COOH	P 70.69 6.67 12.37, C 71.18 6.88 12.46	1	296
13	$p-C_{10}H_{21}-O-C_{6}H_{4}-CH=C_{6}(CN)COOH$	P 73.55 8.55 4.15 C 73.43 8.53 4.08	82	-
14	p-C ₁₀ H ₂₁ -O-C ₆ H ₄ -CH-C (CH) COO.			

A max の測定はメタノール中で実施

合成例15

トランス、トランス、トランス、2-シアノー7 - (n-ペンチル) -2,4,6 - ヘアタトリエン-1-カルボン酸(15)の合成

トランス,トランス-2,4 -デカジエナル 14.85gを、6.87g の水酸化ナトリウム、及び 16.40gのシアノ酢酸メチルを含む150 mlの水溶液 に加え、100 ℃にて16時間加熱攪拌を継続する。 反応終了後、過剰の塩酸水溶液に投入し粘調な固 体を得た。これを、ローヘキサンから再結晶し、 融点98~102 ℃の結晶を得た。この結晶の元素分 折値は、C70.00%、H7.75%、N6.27%であり、 計算値のC71.19 %、H7.83%、N6.39%と良い 一致を示した.赤外吸収スペクトルは、波数2211 $cm^{-1} k = C N \mathcal{O}, 1609 cm^{-1} k = C O O - \mathcal{O}, 1561$ cm⁻¹、996 cm⁻¹に共役系の吸収が認められた。又、 NMRスペクトルには、-CH=CH-(625~ 7.85ppm)、及び長鎖CH2-, CH3-基の吸 収が0.85~2.2ppmに認められ、積分強度も計算値 と一致した。

合成例16

トランス, トランス 2-シアノ-5-(n-ヘ アチル)-2,4-ペンタジエン酸(16)の合成

トランス 2-デセナールを出発原料にする以外には実施例1と同じようにして、合成、精製を行い結晶を得た。元素分析値は、C71.20%、H8.90%、N6.17%であり、計算値のC70.55%、H8.67%、N6.33%と良い一致を示した。

合成例17

<u>2-シアノ-3-(2-チエニル)-1-プロペン酸(17)の合成</u>

水酸化ナトリウム20.97g、シアノ酢酸メチル46.11gを含む160 m水溶液にチオフェン 2-カルボキシアルデヒド40.08gを加え、90℃にて9時間加熱規拌を行う。反応終了後、過剰の塩酸に加え、固体を回収する。これをエタノールで再結晶し、針状結晶を得た。駐点234 ℃であり、元素分析値は、C53.63 %、H2.69%、N7.80%、S17.70 %であり、計算値C53.61 %、H2.82%、

N 7 82%、S 17.89 %と良い一致を示した。N M R では、7.34ppm 、8 62ppm 、及び8 17ppm にチオフェン環のプロトン、8.55ppm に B 位のプロトンを観察した。エタノール中入max は、335cm であった。

合成例18

<u>2-シアノ-3-(3-チエニル)-2-アロベ</u> ノン酸(18)の合成

チオフェン 2-カルボキシアルデヒドの代わりに、チオフェン 3-カルボキシアルデヒドを用いて、合成例1と同様に反応を行い、化合物(2)を得た。融点211 ℃、元素分析値は、C 53.73 %、H2.71%、N7.73%、S17.52 %であり、計算値C53.61 %、H2.82%、N7.82%、S17.89 %と良い一致を示した。エタノール中入max は307nm であった。

合成例19

2-シアノ-3-(2-ピロール)-2-プロペ

合成例21

<u>2-シアノ-5-(2-フリル)-2.4-ペンタ</u> <u>ジエン酸(21)の合成</u>

3-(2-フリル)アクロレン24.7g を用いる 以外は、合成例1と同様に反応を行い、化合物 (5)を得た。この化合物の融点は220℃であり、 元素分析値、NMRから構造が確認された。エタ ノール中入max は368nm であった。

合成例22

<u>2-シアノー7-(2-フリル)-2.4.6-ヘアタトリエン酸(22)の合成</u>.

5-(2-フリル)-2-シアノ-2.4 -ベンタジエン酸(21)を合成例3で示されたオキシ三塩化リンでの酸化反応で得られたアルデヒドを原料にして、合成例21と同様にして合成した。NMRスペクトルより、トランス構造であることを認めた。

台成例23

ノン<u>酸1191の</u>合成

シアノ酢酸メチル36.93gと水酸化土トリウム 16.94gを水260 回に溶解させた後。ビロール 2 ーカルボキシアルデヒド23.80gを添加、95℃で30 時間加熱撹拌後、塩酸に添加、生成する固体をエ タノールドメタノール混合溶媒で再結晶し、融点 213 切の結晶を得た。この固体の元素分析値は、 C59.34 %、日3.82%、N17.26 %であり、計算 値ご59.25 %、日3.73%、N17.28 %と良い一致 で示した。

合成例20

2-シアノ-3-(2-フリル)-2-プロペン酸(20)の合成

フルフラールを用いる以外は、合成例 1 と同様に合成反応を行い、化合物 (4) を得た。融点 219 ℃。この固体の元素分析値は、○59.02 %、H 2.95%、N 8.53%であり、計算値 ○58.89 %、H 3.10%、N 8.59%と良い一致を示した。エタノール中入max は330m であった。

<u>2-シアノー3-(3-インドリル)-2-プコ</u>ベノン酸(23)の合成

インドール 3-カルボキシアルデヒド21.348、 水酸化ナトリウム9.47g、シアノ酢酸メチル 23.46gを用いて合成例1と同様の反応を行い、収 率33.5%で淡黄色フレーク状結晶を得た。融点 230 ℃。この固体の元素分析値は、C68.33 %、 H3.77%、N13.29 %であり、研鑚地C67.92 %、 H3.80%、N13.20 %と良い一致を示した。エク ノール中入max は378mm であった。

実施例

(第2高調波発生強度の評価)

第2高調波の発生の測定については、エス ケー・クルツ (S. K. Krutz)等によるジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス (J. Appl. Phys) 39 巻3798頁 (1968年刊) 中に記載されている方法に準拠して、本発明の化合物の粉末に対して行った。入射線源としては、Nd: YAGレーザ (2KF/2Kz/N/ス)の1. (6μ の光線を使用。

ガラスセル中にモザしたれたサンブルに照射し、 入射波をフィルターで除去し、更に入射光強度の 影響を避けるために、セル表面の法線方向より いったの発生した緑色光の強度を検知することにより行った。比較田のサンブルとして、予約 を辞し、粒径分別した粒径30~50 aの尿素的末、 あるいはローニトロアニリンの粉末を用いた。の サ光間性については、レーザ光をサンブルに照射前後の外形で化を目視観測することで 行った。一般に、基本性能の測定には、レーザ光 強度が強いために、非焦点位置で行った。

実施例1

合成例 1 で得られたカルボン酸 (1) 2.39 をテトラハイドロフラン150 mlに溶解させ、攪拌下にレー(-) -1-フェニルエチルアミン1.18 を加えた。瞬時に沈殿が発生し、これを沪過して、橙赤色固体 3.16 8 を回収した。この固体をエタノール/メタノール混合溶媒で再結晶し、針状結晶2.16 8 を得た。この結晶の元素分析値 C 72.70 %、

高調波発生能を調べたところ、m-ニトロアニリンの約3倍の強度を示した。

実施例2

合成例で示されるカルボン酸 (12)を用いて、実施例1と同様に、THF溶液中でレー (-) -1-フェニルエチルアミンとの造塩を行った。時間と共に結晶が析出した。この結晶をメタノール/エタノール混合溶媒で再結晶し、離点172 ℃の淡黄色の結晶を得た。この結晶の元素分析値 ○75.98 %、H 6.18%、N 8.06%であり、カルボン酸 (12) ヒフェニルエチルアミンが 1 1 で塩形成を仮定した計算値 ○76.26 %、H 6.41%、N 8.09%と良い一致を示した。赤外吸収スペクトル:2400~1260cm⁻¹に幅広いカルゴキシレートの吸収がでは、カルボン酸 (12)では、1673cm⁻¹に吸収のあった○フトボン酸 (12)では、1673cm⁻¹に吸収のあった○フの戸茎は、1620cm⁻¹付近にシフトし、造塩の存在を認めた。

- NMRスペクトルは、カルボン酸とアミンの1: 1造塩を示唆する賃計強度を与えた。メタ / ール

日6 68%、N日 63 %であり、カルボン酸(1) と フェニルエチルアミンが1:1で塩井底を仮定し た計算値C72 99 %、日6.95%、N11.56 %と良 い一致を示した。赤外吸収スペアトル 2400~ 3200cm にカルボキシレートが認められ、カルボ ン酸(I) では、1673cm**に吸収のあったCOOH 基は、1620cm¹¹付近にシフトし、遺塩の存在を認 めた。NMRスペクトルには、カルボン酸(1) に 帰属できる2.95ppm にメチル基による吸収、6.74 ~7.50ppm にベンゼンの吸収を認めると共に、1 ーフェニルエチルアミンのメチル基による吸収を 1.50ppm に認めた。吸収強度の相対比は、2:1 となり、元素分析からのカルボン酸/アミンの1: 1の造塩が確認された。また、この塩のエタノー ル中の入max は、420mm であり、対応するカルボ ン酸(1) のそれに比べて20㎜低波長変化している ことが認められた.このものの融点は188℃であ り、メタノール中でのNa-D線での旋光度

 $\{\alpha\}$ 。は-15度であった(C=0.597)。この粉末にNd-YAG レーザの1.06μの光を照射し、第 2

中でのNa - D線での旋光度 $[\alpha]_{D}$ は + 0.97度であった(c=0.597)。

この塩のエタノール中の λ max は355 nm であり、 対応するカルボン酸(1) のそれに比べて 5 nm低波 長変化していることが認められた。この粉末にNd - YAG レーザの1.06 μの光を照射し、第2高調波 発生能を調べたところ、m - ニトロアニリンの約 1.8 倍の強度を示した。

実施例3~12

実施例1と同様の手法で、各種カルボン酸の光 学活性アミン塩の形成と第2高調波発生強度につ いて以下の表2にまとめた。

	(2)
4.	

			衣			
Exam.	カルボン酸	融点	元素分析值	旋光度	λ max	
схаш.	アミン	(°C)	(実測值/計算值)	[a] _D	(nm)	(対m-NA)
3	11	147	C:74.92 %, H:t.14%, N: 8.77 %	-2.01	325	1. 2
,	PEA	•••	(C: 74.96 %, H: 6.30%, N: 8.74 %)			
4	2	177	C: 70. 69 %, H: 6.67%, N: 12.37%	-0.33	385	0.4
7	PEA		(C:71.18 %, H:6.88%, N:12.46 %)			
	9	136	C: 69.96 °o, H: 5.04°c, N: 8.61°c	-0.88	320	0. 3
,	PÉA		(C:70.34 %, H: 5 23%, N: 8.54%)			
6	10	164	C: 72.82 %, H: 5.98%, N: 9.58%	-0.73	288	0.1
Ü	PEA		(C:74.45 °c, H:6 26°c, N: 9.65 °c)			
7	13	149	C:70.41 °c, H:6.23%, N: 8.62 %		285	0.3
•	PEA		(C: 70.34 %, H: 6.23°c, N: 8.62 °c)			0.0
8	5	207	C: 67.74 %, H: 6.12%, N: 7.94 %		333	0. 2
Ů	PEA		(C: 67.77 %, H: 6.27%, N: 7.91 %)		227	0.3
9	4	176	C: 67. 79 %, H: 5. 37%, N: 8. 21 %		337	V. 3
	PEA	İ	(C: 67. 43 %, H: 5. 37%, N: 8. 28 %)	10.25	302	0. 1
10	8	154	C: 63. 31 %, H: 4.78%, N: 12.25 %	+2. 35	302	0.1
	PEA		(C: 63.70 %, H: 7.94%, N: 12.38 %)	-	358	0. 1
11	23	175	C: 71. 90 %, H: 5. 64%, N: 12. 52 %		0,00	0.1
	PEA		(C: 72.04 %, H: 5.76%, N: 12.61 %)		320	0. 2
12	20	150	C: 67. 90 %, H: 5. 64%, N: 9. 52 %		720	3. 2
	PEA	<u> </u>	(C: 67.58 %, H: 5.68%, N: 9.85 %)	J		1

PEA: L-(-) -フェネチルアミン

実施例13

合成例 4 で得られたカルボン酸 (4) 0.67g をテトラハイドロフラン 7 皿に溶解させ、これに光学活性のR-(-) $-\alpha-$ ナフチルエチルアミン 0.92 g を加えた。

発生する固体を評過し、エタノールで再結晶した。融点171 ℃、NMRスペクトルは、カルボン酸(A)の吸収ピークとαーナフチルエチルアミンの吸収ピークの積分強度比は、1:1となっており、元素分析値はC71.55 %、H5.20%、N7.21%であり、カルボン酸とアミンの1:1の塩形成を考えた計算値のC71.55 %、H5.26%、N7.20%と良い一致を示した。このようにして得られた結晶を細粉化し、第2高調波の発生を検討したところ、尿素の約1.5 倍の発光を示すことが確認された。

実施例14

台成例1で得られたカルボン酸(1) 0 93g をテトラハイドロフラン10mlに溶解し、それにS-

(-) -1-(α-ナフチル) エチルアミン0.70g を加えた。生成する固体を回収し、テトラハイドロフランで十分洗浄して、乾燥後、融点171 ℃の結晶を得た。このサンブルのメタノール中の旋光度[α]。は、-30.0度(C=0.04)、入max = 421nm であり、実施例1の最大吸収波長にほぼ一致した。この結晶の第2高調波発生能力は、尿素の3.9 倍であり、更にこの結晶粉末を長時間レーザ光に鳴しても見かけ状の損傷は認められなかった。

実施例15~19

実施例14と同様の方法で、各種カルボン酸の 光学活性アミン塩を作成し、第2高調波発生能を 調べた。

宝雏例	カルボン酸	光学活性でミン	第2高調波
, , ,			発生能1
15	合成例	1-7:24-1-344	i 5
	5	アミン	
1 5	合成例	1-7ミノフェネテルブミン	5.0
	7		
17	n	1-(a-+7+1)	3.5
	1	エチルアミ	
18	合成例	1-アミノニェネチルアミン	2.0
	5		
19	"	1-7:54-2-	2.5
		ナミノブロバン	

1) 対尿素粉末

実施例20

合成例17で得られたチオフェン含有力ルボン酸(17) 1.54gをテトラハイロドロフラン40mlに溶解し、それに光学活性のR-(-) -1-アミノフェネチルアミン1.46g を加えた。析出する固体を回収した。エタノールで再結晶し、融点171 ℃

S10.57 %であり、カルボン酸のアミン塩であると仮定した計算値C63 97 %、H5.38%、N9.33%、S10.17 %と良い一致を示した。また、NMRスペクトルは、合成例18のカルボン酸とフェネチルアミンの吸収ピークの成分強度比が1:1になっていることが確認された。この結晶の第2高調波発生能力は、尿素の3倍であった。このサンブルのエタノールの最大吸収波長は322mであった。

実施例22

合成例21で得られたカルボン酸 (21) 0.99 gをテトラハイドロフラン40mlに溶解し、それに光学活性のRー(-) -1-アミノフェネチルアミン0.78 g を加えた。n-ヘキサンを添加して、析出する固体を回収した。エタノールで再結晶し、融点121 で (分解点)の結晶を得た。この結晶の元素分析値は、C 69.55 %、H 5 95%、N 9.00%となり、音域例カルボン酸 (21)の光学活性アミン塩の計算値 C 69.65 %、H 5.86%、N 9.03%と良い

(分解点)の結晶を得た。この結晶の元素分析的は、C63.85%、H5.15%、N9.30%、S10.46%であり、カルボン酸の1.1のアミン塩であると仮定した計算値C63.97%。H3.18%、N9.33%、S10.17%と良い一致を示した。また、NM.R.スペクトルは、合成例1.7のカルボン酸とフェスペクトルは、合成例1.7のカルボン酸とフェスペクトルは、合成例1.7のカルボン酸とフェスペクトルは、合成例1.7のカルボン酸とフェスペクトルは、合成例1.7のカルボン酸とフェスペクトルは、合成例1.7のカルボン酸とであることが確認された。最大吸収波長は、322cmであり、この結晶を細粉化して第2高調波発生を測定したところ、尿素の2倍程度の緑色の発生を測定したところ、尿素の2倍程度の緑色の発色が観測された。

実施例21

合成例 1.8で得られた 3 一置換チオフェンカルポン酸 (18) 1.51 8をテトラハイドロフラン 20 m に溶解し、それにR-(-)-1- アミノフェネチルアミン1.20 8 を加えた。生成する固体を回収し、テトラハイドロフランで十分洗浄して、乾燥後、融点 169 (-)

一致を示した。Nd-YAG レーザの光で、尿素の5倍程度の発光が観測された。このサンブルのエタノール中の最大吸収波長は350cm であった。

実施例23

合成例12で得られたトリエンカルボン酸(12)3.20gをテトラハイドロフラン50mlに溶解させ、 攪拌下にR-(-)-2-アミノ-1-ブタノール 2.50gを加えた。瞬時に沈澱が発生し、これを沪 過して黄色固体3.00gを回収した。この固体をエ タノールブ、メタノール混合溶媒で再結晶し、針 状結晶2.1gを得た。このものの融点は187℃であ り、メタノール中でのNa-D線での族光度は-16 度であった。本サンブルのメクノール中の吸収極 大は、355anであった。

この粉末の第2高調波発生能を調べたところ、 尿素の33倍の強度を示した。

実施例24~42

実施例23と全く同様に、各種カルボン酸と光

学活性アルコールアミンとの迅塩灰化を行い、得られた結晶の第2高調液発生能を測定した。

	> -> ->		
実施例	カルボン酸	光学活性アミュ塩基	SHG
			充生能 1
2.4	2 3	1-7:1-2-7011/-1	3 0
2.5	1	2-751-1-751-4	6.9
2.6	2	n	1. ξ
27	10	n	: . 2
2.8	2	1-75/-2-708/-1	30.0
2 9	1 0	n	1.1
3 0	1	n	26.0
31	1 2	n	1. 1
3 2	2	2-75/-1-70パノール	0.5
3 3	10	IJ	0.2
3 4	1 2	2-78/-1-(p-=hD7:	0.7
		ニか)-1.3~プロパンジオーか	
35	1 2	2-ジメチルアミノー1-フェニル	0.6
		-1-ペンジール-1-プロバノール	
3 6	17	2-151-1-191-1	3.0

タノール溶液中での吸収極大は370cm であった。 ひょうそ以外の比較に用いた2-メチルー4-二トロアニリンの粉末が、本測定条件で融解、炭化するのに対して、本サンプルは発光性の経時変化は認められず、良好な耐光損傷性のあることが認められた。

实施例44

実施例43で、光学活性デミンとして、R-(-)-1-アミノー2-プロバノールを用いる以外は、全く同様にアミン塩を形成させた。この塩の第2高調汝発生能は、尿素の約4倍であり、長時間レーザ光に嘎しても発光能の経時変化は認められず、高い光損傷性が認められた。

実施例45

実施例43で、カルボン酸を合成例(5)で得られた、ジメトキシ化合物(5)を用いて同様の造塩を行い長時間のレーザ光に曝したが、発光能は変化せず、耐損傷性の良好なことが認められた。

実施例	よる 大学教育	光学活性アミン塩基	역 남 다.
			発生能;
3,7	. •	2-78/-1-70K/-A	1 5
3.8	4	п	1 3
3 ¢	1 0	ħ	3 8
4 0	20	2-721-1-791-1	5. (.
4 i	0 *	ν	3. t
4.2	: 9	I!	3.1

実施例43

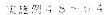
合成例でに示されたジメトキシ置換共役カルボン酸(7) 0.89gを、THF10mlに溶解させ、これに右旋性のRー(-) ー 2 ー アミノー1 ー ブタフール0.42gを得た。析出する沈澱を辺過、エタフールで再結晶し、融点130.5 ℃の白色結晶を得た。この固体のNMRスペクトルは、対応するカルボン酸とアミンがモル比で1:1と形成されていることを示唆する積分強度が得られた。この特となる場合の発光能が観測された。このサンプルのエ5.8 倍の発光能が観測された。このサンプルのエ

実施例46

1-フェニルアラニンエチルエステル塩酸塩 2.30gを50mlのエーテルに懸濁させる。これにト リエチルアミン0.96gを添加し、水30mlを加える。 上澄みのエーテル相を10ml採取した。この溶液を 予め作成してある上記カルボン酸(1) 0.26gのT 日F6ml溶液に添加した。時間と共に針状結晶が 得られた。この結晶の分解点は、180℃であった。 この結晶粉末の鈍2高調液発生能を調べたところ、 尿素の15倍の強度を示した。

実施例47

レーバザンメチルエステル塩酸塩3.30gを50ml エーテルに懸濁し、トリエチルアミン1.89gを添加し、レーバリンメチルエステルのエーテル溶液 を得た。別途作成した上記カルボン酸 (2) 0.12g の10mlの工具を溶液に添加し針状結晶を回収した。 この結晶粉末の第 2 高調波発生能を調べたところ、 表その 3 倍の強度を示した。



実施例1.2と同様に各種カルボン酸のα=アミノ酸エステルのアミン塩をもとめて、その第2 高調波発生能を調べた、結果を表に示した。

実施例	カルボン酸	光学活性アミン塩基	SHG
			発生能 17
48	10	L・フェニルアラニンエチエステル	! 6
4 9	14	p	19
5.0	3	n	5
5.1	10	n	7
5 2	1.3	11	5
5 3	1.5	η	4
5 4	19	n	4
5 5	1	レーバリンメチルエステル	1 2
56	11	y,	15
57	1 4	"	4
5.8	1 2	11	18
5 9	16	"	3
60	1	Dーフェニルグリンンメチルエステル	1 0

り、計算値C 79.44 %、H 6.00%、N 9.26%と良い一致を示した。赤外吸収スペクトル: 3364cm⁻¹に-NH-基、2216cm⁻¹にC N基、1649cm⁻¹及び1522cm⁻¹にアミドI, IIの存在を認めた。ジオキサン中の入max は336nm であった。

この結晶の第2高調波発生能を調べたところ、 尿素の11倍の強度が観測、また、長時間のレーザ 光の照射にも殆んど変化が認められなかった。

実施例66

<u>S-(-) -フェネチル2-シアノ-7-フェニル</u> -2.4.6 -ヘアタトリエン酸アミド(33)の合成

融点128 ℃、元素分析値C80.74 %、H 5 10%、

実施例	カルガノ酒袋	光学活性	アミン塩基	SHG
				数性 假月

			12 2 116
61	ţ	Dーフェニルグリシンメテルエステル	ξ.
62	•	II .	4 · ·
63	1	o-8-47/18-6-78#2	•
		ンエチルエステル	
6 4	7	n	3

1) 耐尿素比較值

実施例らう

<u>S-(-) -フェネチルー 2 - シアノー 5 - フェニ</u> ルー2.4 - ペンタジエン酸アミド(^2)の合成

化合物 (11)を、塩化チオニルと加熱処理することにより得られた化合物 (11)の酸クロライド3.3gを、Sー(-) ーフェネチルアミン1.8g、トリエチルアミン5gを溶解したジオキサン20miに激しく攪拌したがら加えた。室温で3時間攪拌の後、大量の水に反応物を加え、析出する沈澱を沪過、再結晶して、黄色針状結晶2.7gを得た。融点117℃、元素分析値で79.50%、H6.05%、N9.30%であ

N8.66%であり、計算値C80.44%、Ht 15%、N8.53%と良い一致を示した。赤外吸収スペクトル:3360cm⁻¹に「NH - 基、2216cm⁻¹にCN基、1649cm⁻¹及び1522cm⁻¹にアミドI、Hの存在を認めた。エタノール中の入max は、370mmであった。

NMRスペクトルでは、フェネチル基のメチル 基が、1 57ppm に、一CH=に基づく吸収が7.99。 6 79~? 05, 6.82ppm に観測され、構造を確認し か

この結晶の第2高調波発生能を調べたところ、 尿素の11倍の強度が観測、また、長時間のレー ぜ光の照射にも殆んど変化が認められなかった。

実施例 5.7

化合物(12)とSー(・・・(αーナフチル)エチルアミンの当量混合物の乾燥THF溶液に、ジショロペキシルカルボジイミドを加え、一晩攪拌を

行い析出するジシクロへキシ小尿素を抑制したの ち母液を濃縮。これをエクアール/メタノール混 合液から再結晶し、白色固体を得た。融点100 ℃ であり、赤外吸収スペクトル:3360cm⁻¹に一NH 一基、1220cm⁻¹にCN基、1650cm⁻¹及び1522cm⁻¹ にアミドエ、目の存在を認めた。

この結晶の第2高調波発生能を調べたところ、 尿素の4倍の強度が観測、また、長時間のレーザ 光の照射にも殆んど変化が認められなかった。

実施例68~72

各種カルボン酸と光学活性アミンから、表 3 に示される光学活性酸アミドを得た。

表 3 光学活性酸アミド

	3 30 7 12 12 12 12 12 12 12 12 12 12 12 12 12				
化合物	カルボン酸成分	アミン	合成法	融点	SHG
番号		成分		(℃)	
68	$p-NO_2-C_6H_4-CH=C(CN)COOH$	PRO	DCC	135	w
69	$p - CH_3 - O - C_6H_4 - CH = C(CN)COOH$	S- (-) PEA	CL	126	s
70	$H-C_6H_4-CH=C(CN)COOH$	R-(-)-sBA	CL	98	w
71	p-CH ₃ -O-C ₆ H ₄ -CH=CH-CH=C(CN)COOH	i "	"	140	S
72	$C_6H_5-CH=CH-CH=CH-CH=C$ (CN) COOH	S-(-) PEA	DCC	158	. s

PRO:L-プロリノール

S-(-) PEA : S-(-) -フェネチルアミン

 $R-(-)-sBA: R-(-)-2-T \le J-1-T9J-N$

DCC : ジシクロヘキシルカルボジイミド法(実施例67準拠)

CL:酸クロライド法(実施例66準拠)

W 弱い発光(緑色観測)

S : 強い発光